

## 大気中低級脂肪酸の測定法の検討

### Studies on the measurement of low-molecular-weight carboxylic acids in the atmosphere

岡 林 南 洋\* 石 黒 智 彦\* 長 谷 川 隆\*  
重 田 芳 廣\*

Minahiro Okabayashi, Tomohiko Ishiguro, Takashi Hasegawa  
and Yoshihiro Shigeta

#### 1 目 的

低級脂肪酸のにおいの閾値は 1 ppb 前後と低く、においの代表的成分であるが、いまだにその測定法は確立されていない。

大気中低級脂肪酸の捕捉法で一般に考えられるものに、濾紙法、ガラスビーズ法、溶液吸収法などがある。前者の二法についてはすでに 47 年度環境庁委託研究でその検討結果が報告され、現在引き続き検討が続けられている。本報告では試料ガス中の低級脂肪酸分析のための、アルカリ溶液吸収法の検討結果について報告する。

#### 2 試薬および装置

##### 2-1 試 薬

脂肪酸標準液：各脂肪酸を適宜、*n*-ヘキサンに溶解して標準液とした。

吸収液：1%水酸化ナトリウム(W/V)を使用した。  
遊離剤：10N-リン酸を使用した。

内標準物質：*p*-キシレン(または*m*-キシレン)を適宜、*n*-ヘキサンに溶解して内標準液とした。

なお、試薬はすべて特級試薬を用いた。

##### 2-2 装 置

ガスクロマトグラフ：水素炎イオン化検出器を備えた Shimadzu GC-3BF 型を使用した。

脂肪酸ガス発生装置および捕集装置：一定量の脂肪酸ガスを発生させ、これを溶液吸収法で捕集する装置を図 1 に示した。

ガス発生装置のガラス製部はすべてリン酸処理を行い、気化部およびバブラーまでの径路はヒーターによって、150~180℃の温度範囲に保った。

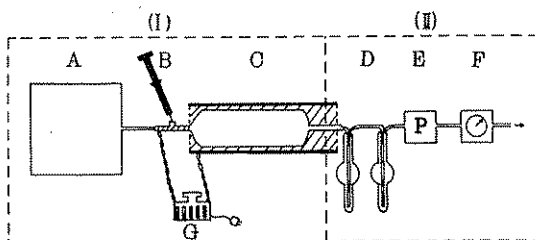


Fig. 1 Apparatus for preparation of standard gas samples and sampling set  
(I): apparatus for preparation of standard gas samples  
(II): sampling set  
A: mylar bag (20 l), B: micro-syringe, C: heater and glass tube, D: bubbler  
E: diaphragm pump, F: gas meter (dry type), G: slidac (voltage transformer)

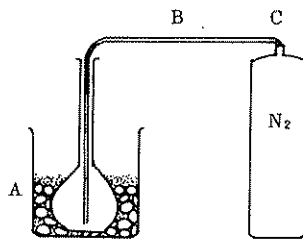


Fig. 2 Apparatus for concentration of extraction liquid  
A: sodium chloride and ice  
B: tefflon tube  
C: N<sub>2</sub> (defusing ether from the flask)

\* 日本環境衛生センター公害部特殊公害課

濃縮装置：抽出液を濃縮し、定量下限を下げるために図2のように氷-食塩で冷却しながら窒素ガスでバブリングさせた。

### 3 分析操作法

1%水酸化ナトリウム溶液を吸収液として、図1のように2本を連結したフリテッドバブラに試料ガスを通して脂肪酸を捕集する。この試料溶液を100 mlの分液ロートに入れ、エーテル 25 mlを加え、さらに10N-リン酸 5 mlを加えて2~3分間激しく振盪する。エーテル層を25 mlのメスフラスコにとり、内標準液を加えた後メスアップする。また定量限界以下の低濃度試料に対しては、エーテルで抽出の後、図2に示す装置で濃縮し内標準液を加えた後、1 mlにメスアップする。

被検成分の測定は下記に示すGC条件で行った。

Column : glass L. 2 m I. D. 3 mm

Temp. : 140 °C

Packing : POSE + PEG 20M

Wt. % 7.5 2.5

Support : Shimalite TPA

Carrier Gas : N<sub>2</sub> 50 ml/min.

Injection Temp. : 250 °C

Detector : FID

### 4 測定法の検討

#### 4-1 遊離試薬の選定

10 mgの脂肪酸を吸収液に添加し反応固定させた後、12N-塩酸 10 ml, 10N-リン酸 10 mlおよび5 mlの酸を加える3方法で、脂肪酸を遊離させ、エチルエーテルで抽出してその回収率を調べた。いずれの場合も、その回収率はほぼ等しかったが、添加時、発熱の少ないリン酸が適当であった。定量には遊離試薬として10N-リン酸 5 mlを用いた。

#### 4-2 抽出液量の影響

エチルエーテルの量を10 ml, 25 mlと変化させて、その抽出率を調べた。抽出液量の多いときの方が抽出率は高く、吉草酸では95%前後であった。抽出液量が多いほど、回収率は高くなるが抽出液濃度、濃縮時の液量などを考慮すると25 mlが適当であった。

抽出には25 mlのエチルエーテルを用い、抽出回数を1回とした。

#### 4-3 脂肪酸濃度の影響

脂肪酸添加量を1 mg, 2.5 mg, 25 mgの3段階に変化させ、抽出率の変化を調べた。表1から明らかなように抽出率は脂肪酸濃度ほとんど影響されないことがわ

かった。また炭素数の多い脂肪酸の抽出率が高くなっていることが顕著に認められた。

Table 1 Extraction efficiency from each solution which contains different amount of low-molecular-weight carboxylic acids

sample addn.	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>
25.0 mg	14.2 %	44.3 %	75.6 %	75.3 %	93.5 %	91.9 %
2.5 mg	15.2	45.4	62.6	80.8	99.3	95.5
1.0 mg	16.2	46.1	63.0	80.7	97.2	96.4

C<sub>2</sub> : acetic acid

C<sub>3</sub> : propionic acid

C<sub>4</sub> : butyric acid

C<sub>5</sub> : valeric acid

#### 4-4 内標準物質の選定

種々の炭化水素を用いて内標準物質を探索した結果、酢酸とプロピオン酸の間にピークを持つ、p-キシレンとm-キシレンが適当であった。

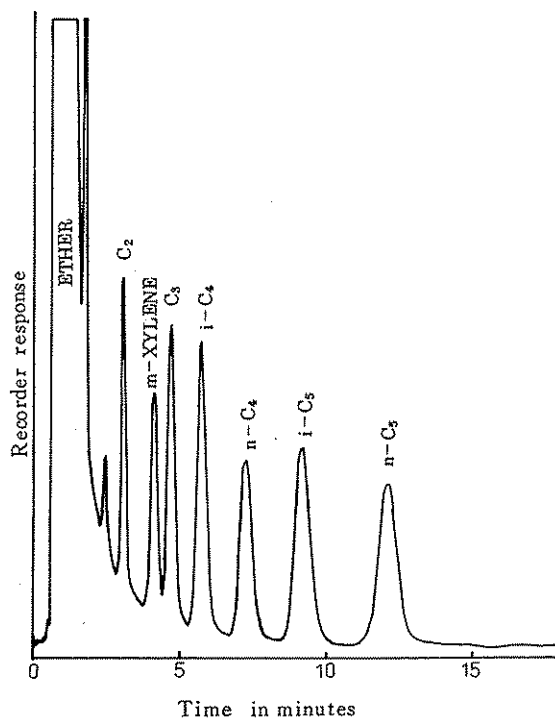


Fig. 3 Typical gas chromatogram of low-molecular-weight carboxylic acids

## 4-5 検量線

抽出率が脂肪酸により異なるので、検量線は抽出過程を含めたものを作成した。

## 4-6 濃縮時の回収率

定量下限を下げるために、図2に示す装置を用いて、濃縮操作法の検討を行った。濃縮の際に脂肪酸が揮発するのを防ぐため、エーテル溶液を食塩、水で冷却しN<sub>2</sub>ガスでバブリングし、エーテルを蒸発させて濃縮した。

Table 2 Recovery of low-molecular-weight carboxylic acids from concentrated extraction liquid

sample concn.	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>
100 ng/μl	79%	73%	73%	75%	72%	74%
10 ng/μl	83	107	88	93	91	101
1 ng/μl	83	78	72	73	71	83

脂肪酸濃度を100 ng/μl から1 ng/μl まで変化させ、エーテル溶液を25 ml から1 ml まで濃縮したときの回収率を調べた。

この実験では標準液を直接使用したので、エーテルに含まれる水分の影響はない。しかし、抽出液には水が溶け込んでおり、濃縮時には相当の量(約100 μl)となる。水の飽和エーテル溶液は20℃で、1.2%の水を含む。今後、無水硫酸ナトリウムなど脱水剤について検討する予定である。

なお、回収率のばらつきが大きいが、容器の改良を行えば、ばらつきは少なくなると考えられる。

## 4-7 回収率と分析精度

図1の装置に標準液500 μl 注入し、2 l/minで吸引することによって、約0.14 ppm ~ 28 ppm の標準ガスを作製し、回収率は表3から明らかなように、95%前後と高かった。また、脂肪酸濃度が高いときは分析精度も高かった。脂肪酸濃度の低いときは濃縮過程が入るため、試料添加を含めて10%前後の変動係数であった。

なお、バランスガスに窒素を用いたときもその回収率、捕集効率は空気を用いたときに等しく、炭酸ガスの影響はみられなかった。

Table 3 Recovery of low-molecular-weight carboxylic acids from standard gas sample

Concn. about 28 ppm

sample item	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>
Recovery (%)	105.9	100.9	104.9	95.0	100.0	100.3
	93.9	96.8	97.5	97.5	97.9	99.9
	97.5	98.5	98.6	98.6	97.2	99.2
	79.0	97.0	102.9	101.2	102.3	103.6
	90.0	87.4	92.5	92.0	86.8	91.4
	85.0	88.5	89.8	90.2	84.6	91.9
Average (%)	91.9	94.6	97.7	95.5	94.8	97.7
C. V. (%)	9.42	5.34	5.44	3.90	7.03	4.61

Concn. about 0.14 ppm

sample item	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>
Recovery (%)	—	100.1	81.8	94.7	102.1	101.7
	—	96.4	77.1	97.2	86.8	106.9
	—	93.3	80.4	89.3	92.8	90.2
	—	107.6	91.6	102.0	112.7	111.6
	—	87.1	62.1	95.2	85.7	81.8
	—	79.1	59.0	86.4	88.3	83.5
Average (%)	—	93.9	75.3	94.1	94.7	98.0
C. V. (%)	—	9.70	15.11	5.42	10.26	11.59

Ambient air near the roof of Japan Environmental Sanitation Center was used as diluting gas

## 5. 応用分析

川崎市内の畜舎での定性、定量分析および家畜の糞を加熱したときに発生するガスの定性分析を低級脂肪酸に関して行った。

## 5-1 畜舎

試料採取量は150 l ~ 350 lで行った。牛舎、鶏舎では定量限界に達しなかった。プロピオン酸の濃度が高い傾向にあることが顕著にみられた。豚舎でのガスクロマトグラムを図4に、測定結果を表4に示す。

## 5-2 糞の加熱時に発生する低級脂肪酸

畜舎から発生する低級脂肪酸を分析するに当たり、その主発生源と推定される糞に着目し、ガスクロマトグラ

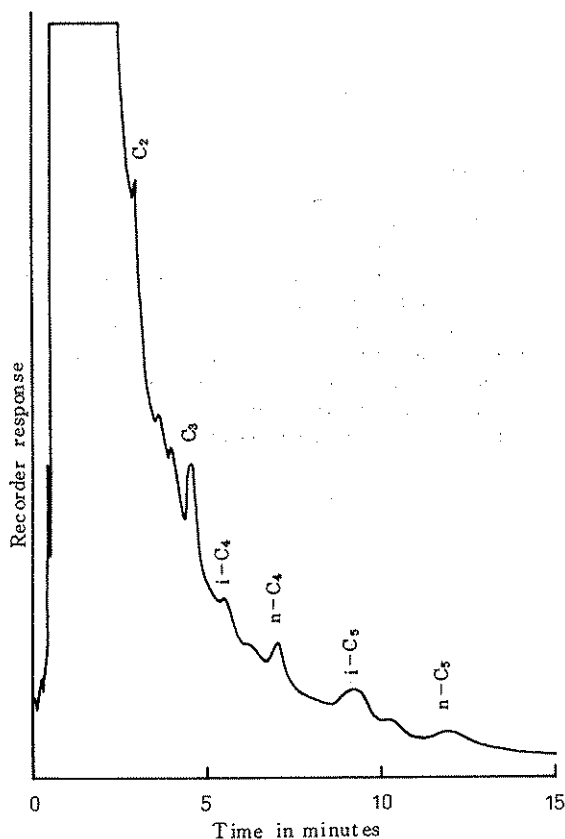


Fig. 4 Typical gas chromatogram of low-molecular-weight carboxylic acids of atmosphere in a pig pen

Table 4 Low-molecular-weight carboxylic acids in domestic animal pens

fatty acid place	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>
in a cow barn	trace	trace	—	trace	trace	—
in a poultry farm	trace	trace	—	—	trace	—
in a pig pen	—	13	1	1	1	1
A	—	15	2	4	3	1
B	—	13	1	1	1	—

A : in a pig feces drying room

B : around a hen feces drier

フィによる定性分析を試みた。図5のように装置を設定し、温度計が120℃を示すまで加熱した。C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, i-C<sub>4</sub>, n-C<sub>4</sub>, i-C<sub>5</sub>, n-C<sub>5</sub>, n-C<sub>6</sub>が確認され、p-クレゾール、フェノールも同時に確認することができた。(図-6)

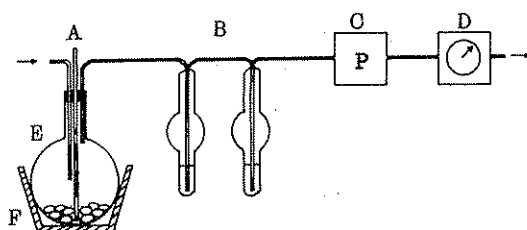


Fig. 5 Apparatus for preparation of exhaust gas from heated domestic animal's feces and its sampling set  
A : temperature indicator B : bubbler  
C : diaphragm pump D : gas meter  
E : round flask F : mantle heater

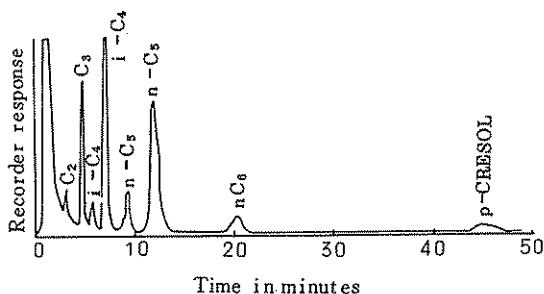


Fig. 6 Typical gas chromatogram of exhaust gas from heated pig's feces

### 6. まとめ

大気中の低級脂肪酸の測定方法について検討し次のような結果を得た。

- 1) 脂肪酸の定量下限を下げるためには抽出液の濃縮が必要であるが、この際抽出液中の水分を除去しなければならない。そこで無水硫酸ソーダで脱水を行ったが、十分水分を除去できず、抽出液を1mlまで濃縮した場合には分析値が若干ばらつく傾向を示した。
- 2) エチルエーテルによる脂肪酸の抽出効率率は脂肪酸の級数の少ないものほど低い傾向を示した。
- 3) 標準ガスによる回収率と分析精度を調べた結果、回収率は95%前後で10%前後の変動係数で脂肪酸の分離定量を行うことができた。
- 4) 本法の定量下限は、大気を10ℓ採取した場合には、0.3ppm程度であるので、採取空気量をふやすことによってppbオーダの脂肪酸を定量できるものと考えられる。

本研究は環境庁の悪臭防止法設定に関する研究の一部であり、研究の便宜を与えられたことに感謝する。また、高津製作所の籠谷昭一氏には、分離カラムの提供を受け、

神奈川県畜産試験所の矢島潤一氏には、畜舎の調査においてご協力をいただいた。併せて謝意を表したい。

#### 引用文献

- (1) 日本環境衛生センター：悪臭物質の測定に関する研究(昭和47年度環境庁委託研究) P103～118. 1973.

#### Summary

For the technical preparation of the Offensive Odor Control Law, the measurement method of low-molecular-weight carboxylic acids which are common malodorous materials in daily life

were studied.

Low-molecular-weight carboxylic acids were collected by sodium hydroxide solution. These carboxylic acids were freed by phosphoric acid, and then were extracted by diethyl ether. The concentration of extraction liquid were determined by gas chromatograph.

By using of this methods, the trace of low-molecular-weight carboxylic acids in the atmosphere could be detected and analyzed quantitatively in the accuracy within error of 10%. The trace of materials which cause malodor in domestic animal pens were measured by this method. As the results, acetic acid, propionic acid, n-, iso- butyric acid and n-, iso- valeric acid etc. were detected easily.